日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

Thus Show

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2000年12月20日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-386624

出 願 人 Applicant(s):

松下電器産業株式会社



2001年11月26日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】 特許願

【整理番号】 2030220067

【提出日】 平成12年12月20日

、【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 石橋 明彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 辻村 歩

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 川口 靖利

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 大塚 信之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 大仲 清司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】

岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法及び発光素子【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上で熱収縮または熱膨張した $A1_xGa_{1-x}N(0 \le x \le 1)$ 層の格子定数を素子中の $A1_xGa_yIn_zN(0 < x \le 1, 0 \le y \le 1, 0 \le z \le 1)$ 層の何れかの層のバルク格子定数に実質的に格子整合させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項2】実質的に格子整合させる素子中の $A1_xGa_yIn_zN(0 < x \le 1$ 、 $0 \le y \le 1$ 、 $0 \le z \le 1$)層がクラッド層であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項3】基板がサファイアであることを特徴とする請求項1または2に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項4】基板上で熱収縮または熱膨張した $A1_xGa_{1-x}N(0 \le x \le 1)$ 層の格子定数を素子中の $A1_xGa_yIn_zN(0 < x \le 1, 0 \le y \le 1, 0 \le z \le 1)$ 層の何れかの層のバルク格子定数に実質的に格子整合させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項5】実質的に格子整合させる素子中の $A 1_x G a_y I n_z N (0 < x \le 1$ 、 $0 \le y \le 1$ 、 $0 \le z \le 1$)層がクラッド層であることを特徴とする請求項4に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項6】基板がサファイアであることを特徴とする請求項4または5に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項7】 $A1_xGa_{1-x}N(0 < x \le 1)$ 基板の格子定数を素子中の $A1_xGa_y$ I $n_zN(0 < x \le 1$ 、 $0 \le y \le 1$ 、 $0 \le z \le 1$)層の何れかの層のバルク格子定数に 実質的に格子整合させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項 8】 $A \cdot 1_x G \cdot a_{1-x} N \cdot (0 < x \le 1)$ 基板の格子定数を素子中の $A \cdot 1_x G \cdot a_y$ I $n_z N \cdot (0 < x \le 1, 0 \le y \le 1, 0 \le z \le 1)$ 層の何れかの層のバルク格子定数に 実質的に格子整合させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

【請求項9】 $A 1_x G a_{1-x} N (0 < x \le 1)$ 基板を用いることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項10】 A 1_x G a $_{1-x}$ N (0<x \le 1)基板に1 n を添加することを特徴と、する請求項9に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項11】 $A1_xGa_{1-x}N(0 < x \le 1)$ 基板を用いることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項12】 $A_{x}G_{a_{1-x}}N(0 < x \le 1)$ 基板に I_{n} を添加することを特徴とする請求項11に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は光情報処理分野などへの応用が期待されている半導体レーザなどのG aN系半導体発光素子および製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

V族元素に窒素(N)を有する窒化物半導体は、そのバンドギャップの大きさから、短波長発光素子の材料として有望視されている。中でも窒化ガリウム系化合物半導体(GaN系半導体: $Al_xGa_yIn_zN$ ($0 \le x, y, z \le 1, x + y + z = 1$))は研究が盛んに行われ、青色発光ダイオード(LED)、緑色LEDが実用化されている。また、光ディスク装置の大容量化のために、400nm帯に発振波長を有する半導体レーザが熱望されており、GaN系半導体を材料とする半導体レーザが注目され現在では実用レベルに達しつつある。

[0003]

上記GaN系半導体レーザ構造は、一般に有機金属気相成長法(MOVPE法)を用いてサファイアや炭化珪素等の基板上に結晶成長を行う。例えば、図4はレーザ発振が達成されているGaN系半導体レーザの構造断面図である。サファイア基板401上に低温成長バッファー層402、 $n-Al_{0.05}Ga_{0.95}N$ 層403、 $n-Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ クラッド層404、n-GaN光ガイド層405、GaInNから成る多重量子井戸(MQW)活性層406、p-A1GaNブロック層407、

p-GaN光ガイド層408、p-AlGaNクラッド層409、p-GaNコンタクト層410が成長される。

[0004]

上記結晶構造の特徴は低温成長バッファー層402上に $n-Al_{0.05}$ G $a_{0.95}$ N層403 (以下、A1G a N歪抑制層と呼ぶ)が在ることで、上記レーザ構造を構成するG a N系半導体層の中で格子定数の最も小さい $n-Al_{0.07}$ G $a_{0.93}$ Nクラッド層404 のA1 組成に近いA1 組成を有した層を下地層として成長し、下地層 $(n-Al_{0.05}$ G $a_{0.95}$ N歪抑制層403)と $n-Al_{0.07}$ G $a_{0.93}$ Nクラッド層40400至を低減し、レーザ構造作製時に前記歪が原因で生ずるクラックや基板の反りを低減する。つまり、上記成長法ではサファイア基板とA1G a Nクラッド層に近いA1組成を有したA1G a N歪抑制層を挿入することを特徴とする。

[0005]

またサファイア基板に変わりにハイドライド気相成長法(H-VPE法)等で作製したGaN基板をもちいた結晶成長法も報告されている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

ところが、従来の成長法ではA1GaN歪抑制層の格子定数とA1GaNクラッド層の格子定数との精密な上下関係が考慮されておらず、クラック抑制のためにはA1GaN歪抑制層のA1組成をA1GaNクラッド層に近付けるという方法のみがとられていた。そのため、例えばサファイア基板との熱膨張係数差によってA1GaN歪抑制層が歪をうけて格子定数を変化させ、その結果その格子定数がA1GaNクラッド層と異なれば、ここに歪が生じ、結局結晶のクラックや反りが発生する原因となる。

[0007]

基板がGaN基板の場合も同様で、AlGaNクラッド層とGaN基板との間には格子定数の決定的な違いが存在する。

[0008]

本発明は上記の事情を鑑みてなされたものであり、信頼性の高い窒化物半導体 素子を歩留まり良く作製する方法を提供するものである。特に光ディスク用レー ザへの応用において効果的である。

[0009]

【課題を解決するための手段】

、本発明の第一の手段は、GaN系半導体レーザ構造の成長において、AlGaNクラッド層の格子定数をサファイア基板上で熱収縮した $Al_xGa_{1-x}N(0 \le x \le 1)$ 歪抑制層の格子定数に実質的に格子整合させることを特徴とする。

[0010]

また、本発明の第二の手段は、GaN系半導体レーザ構造の成長において、熱歪の原因となるサファイア基板を無くし、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \le x \le 1$) 歪抑制層の格子定数をAlGaNクラッド層の格子定数に実質的に格子整合させることを特徴とする。

[0011]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。本発明の製造方法は、窒化物半導体の成長方法はMOVPE法に限定するものではなく、ハイドライド気相成長法(H-VPE法)や分子線エピタキシー法(MBE法)など、窒化物半導体層を成長させるためにこれまで提案されている全ての方法に適用できる。

[0012]

(実施の形態1)

図3は第1の実施例を示すGaN系半導体レーザの構造断面図である。

[0013]

成長にはMOVPE法を用いる。成長圧力は減圧から、大気圧、加圧(760 Torr以上)(1Torr=133.322Pa)いずれでも良く、各層において最適な圧力に切りかえても良い。また、原料を基板に供給するためのキャリアガスは少なくとも窒素または水素等の不活性ガスを含むガスで供給される。以下に成長プロセスを示す。

[0014]

まず、サファイア基板301上に500℃でTMGとNH₃とを供給してGaN

低温バッファ層を堆積した後、1100℃まで昇温させ、TMG、TMA及びNH₃とを供給しAlGaN歪抑制層314を堆積する。Al組成は3.5%である。次に、n-G a N層302、n-Al_{0.07}Ga_{0.93}Nクラッド層303、n-GaN光ガイド層304、GaInN/GaN多重量子井戸(MQW)活性層305、p-Al_{0.14}Ga_{0.86}Nキャップ層306、p-GaN光ガイド層307、p-Al_{0.14}Ga_{0.86}N/GaN超格子クラッド層308、p-GaN層第二コンタクト層309、p-GaN層第一コンタクト層310を順次堆積する。なお、GaInN/GaN多重量子井戸(MQW)活性層305のみInの取りこみを行うために成長温度を800℃に下げる。

[0015]

その後、p-Al_{0.14}Ga_{0.86}N/GaN超格子クラッド層308、p-GaN層第二コンタクト層309、p-GaN層第一コンタクト層310をリッジストライプ状に加工し、リッジの両脇をSiO₂絶縁膜312で覆い、電流注入領域を形成する。ストライプ幅は3~5ミクロン程度である。絶縁膜115の開口部のp-GaN第一コンタクト層310表面と、絶縁膜312の一部はp電極311が設けられている。また、n-GaN層302の一部が露出するまでエッチングを行った表面には、n電極313が形成されている。p-GaN第一コンタクト層310はp電極311とのコンタクト抵抗低減のためp-GaN層第二コンタクト層309よりもp型不純物をより多く含むことを特徴とする。このようにして図1に示される半導体レーザを作製する。

[0016]

[0017]

次にAIGaN歪抑制層314の作製法とその役割について図5を用いて説明する。

[0018]

図5はサファイア上のA1GaN及びフリーなGaNの熱収縮とA1GaNク ラッド層の格子定数との関係を示した図である。サファイア上のGaNの格子定 . 数は主にサファイアの熱膨張係数がGaNのそれに比較して大きいことからc面 内で圧縮歪を受け、a軸格子定数が縮むことが知られている。GaN、サファイ アの熱膨張係数はそれぞれ $5.59 \times 10^{-6} / \text{K} \times 7.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ である。しかしながら 、発明者の実験によると上記圧縮されたGaNの格子定数は、GaN系の結晶成 長を行うMOVPE成長の成長条件(例えば基板加熱温度、キャリアガス種、圧 力、ガス流速、ガス温度)、低温バッファー層の膜厚や結晶性に敏感に依存する ことが判明した。基板温度を十分に上げ(1100℃)、原料ガス温度を1020℃程度 にして、サファイア基板を十分に熱膨張させると、GaNのa軸はより圧縮され 、また基板温度を1050℃にし、原料ガスをプリヒートする等してその温度を1020 ℃程度にすると、サファイア基板の熱膨張は小さくG a Nのa軸の圧縮歪は相対 的に小さくなる。GaNとA1Nのa軸格子定数はそれぞれ3.189Å、3.112Åで あり、GaNにA1Nを混ぜることによりA1の組成に対応して格子定数を短く することが可能である。発明者の実験によると上記成長条件を調節することによ り、サファイア上で圧縮されたGaNのa軸格子定数はAlGaNのAl組成に換算して 0%-10%程度のバルク格子定数に相当する範囲まで調整できることが判明した。 ここにバルク格子定数とは基板によって熱歪みを受けていないバルク本来の格子 定数を意味する。従って、サファイア基板上にGaN系レーザを作製する場合、 上記MOVPE成長条件を調整することにより、GaNのa軸格子定数を縮めてA lGaNクラッド層の(バルク)a軸格子定数に実質的に格子整合させることが可能 となる。勿論、A1GaN層をサファイア基板上に成長してもGaNと同様A1 GaN層はサファイア基板により圧縮歪をうけa軸格子定数が縮む。従って、G aNと同様MOVPE成長条件とA1組成を調整することにより、AlGaNクラッ ド層のa軸格子定数に実質的に格子整合させることが可能となる。A1GaNク ラッド層への実質的な格子整合とは格子定数ができるだけ近い程良く、Al組成に 換算して±3%以内が望ましい。

[0019]

上記原理を利用して、本発明では、AlGaN歪抑制層314のa軸格子定数をp-Al_{0.1} 4^{Ga}_{0.86}N/GaN超格子クラッド層308のa軸格子定数に実質的に格子整合させた。この場合、上記格子整合条件を満たすAl組成は約3.5%であった。その結果、2イ・ンチサファイア基板全面においてクラックの無い平坦なレーザ構造の結晶成長が実現でき、レーザ発振の関電流密度も従来以下の低電流で発振し、かつ歩留まりも格段に向上することが確認された。

[0020]

本実施例では、n電極313のコンタクト抵抗を低減させるためにn-GaN層302をAlGaN歪抑制層314上に成長しているが、上記格子整合条件を有利にするためにはn-GaN層302は必ずしも無くても良い。

[0021]

また、本実施例ではサファイア基板上のレーザ構造について説明したが、本発明の成長は、上記格子整合条件の原理を生かす成長であれば基板はサファイアに限るものではなく、炭化珪素やSi等でも良く、基板による熱膨張で歪んだGaN系結晶とAlGaInN系クラッド層が実質的に格子整合すれば良いことは言うまでもない。また、本実施例ではサファイア基板のc面を用いて説明したが、実質的に上記格子整合条件が満たされていればC面に対してA面やM面等の方向に微傾斜した基板を用いても良い。

[0022]

更に、上記効果はAlGaInNやBN及びこれらの混晶等窒化物系化合物半導体全般に成り立つ。

[0023]

(実施の形態2)

クラックのない高品質なGaN系半導体レーザを作製するために、レーザ構造を成長する基板のa軸格子定数がAlGaNクラッド層のa軸格子定数に実質的に格子整合させることが重要であることを実施例1で述べたが、本実施例では上記のことを有効に行うために図1にレーザ構造断面図を示すようなAlGaN基板101を用いる。AlGaN101のAl組成はクラッド層と同様7%である。導電性を得るためにSi等のドーパントを添加しても良い。ただしこの場合ドーピングによりa軸格

子定数が若干変化するのでAlGaN基板101のAl組成をn-AlGaNクラッド層のa軸格子定数に実質的に格子整合するように調整する。

[0024]

A1GaN基板自身はハイドライド気相成長法(H-VPE法)や有機金属気相成長法(MOVPE法)を用いて、サファイア、GaAs、Si、SiC等の基板上に数百μm程度成長して、基板を剥離する等して作製する。この際、ELO(選択横方向成長)成長を併用しれ作製しても良い。また、窒素やアンモニアの高圧雰囲気下で直接作製したバルク基板を用いても良い。

[0025]

成長は実施例1と同様にMOVPE法で行う。まずアンモニアと水素及び窒素の混合ガス雰囲気中で1120℃まで昇温を行い、表面の酸化膜を除去するために同雰囲気中で10分間熱クリーニングを行う。従来のGaNではこのような高温で熱クリーニングを行うと熱分解を起こし、またより低温で熱クリーニングを行っても十分な効果が得られない。本発明のようにA1を含んだ基板を用いるとA1とNの結合が強いために高温で熱クリーニングを行っても分解することなく酸化膜が除去された十分な清浄な表面が得られるという利点がある。次に同雰囲気で1020℃まで冷却し、一定温度になったところでトリメチルガリウム(TMGa)を更に追加供給してn-GaN層102を成長する。その他のレーザ構造は実施例1と同様に作製する。なお、n-GaN層102はn-AlGaN層でも良い。この場合、n-AlGaN層のAl組成は0%からn-AlGaNクラッド層のAl組成までの間の値である。 n 電極13はp電極と同様基板の表面から作製し、n-GaN層102に形成する。

[0026]

N型の導電性を持つ(例えばSiやO等のn型不純物を添加した)AlGaN基板を用いた場合は、図2に示す構造を作製する。すなわち、AlGaN基板201上にn-AlGaN202層を成長した後、上記実施例と同様なレーザ構造を作製する。n電極213はAlGaN基板201の裏面に設け、基板表面のp電極211との間に直線的に電流を流してレーザ発振させる。

[0027]

上記A1GaN基板を用いてレーザ構造を作製すると基板全面においてクラッ

クが発生せず、高歩留まりなレーザウエハが得られた。

[0028]

本実施例では、n-AlGaNクラッド層に実質的に格子整合するAl組成を有. したAlGaN基板を用いる場合について説明したが、サファイアやSiCのようにGaN系に対し異種基板を用いない場合は基板の熱膨張による影響が少ないと考えられる。従って、n-AlGaNクラッド層に実質的に格子整合する方が望ましいことは言うまでもないが、GaNに対し微量でもAlが添加されさえしていればクラック抑制にとって効果は十分ある。

[0029]

なお、上記基板はn-AlGaNクラッド層に格子整合させる(あるいは格子定数を近付ける)ことにより効果があるので、AlGaNに限らず、レーザ構造に用いるクラッド層の混晶組成や材料が変化してもそれに対応してAl組成や他の元素等を添加しても良い。

[0030]

また、A1GaN基板にInを添加すると注入キャリアのロスが低減されるので、前記基板にInが添加されても良いことは言うまでもない。

[0031]

【発明の効果】

本発明の第一の手段によれば、GaN系半導体レーザの結晶成長においてn-AlGaNクラッド層に実質的に格子整合するサファイア基板上で熱収縮したAlGaN層を用いることにより、基板全面にわたりクラックの無いウエハが実現でき、高歩留まりでGaN系半導体レーザの作製が可能となる。

[0032]

また、本発明の第二の手段によれば、GaN系半導体レーザの結晶成長においてn-AlGaNクラッド層に実質的に格子整合するAlGaN層基板または微量でもAlを添加したAlGaN基板を用いることにより、基板全面にわたりクラックの無いウエハが実現でき、高歩留まりでGaN系半導体レーザの作製が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

AlGaN基板を用いたGaN系半導体レーザの素子断面図

【図2】

A 1 G a N 基板を用いた G a N 系半導体レーザの素子断面図

【図3】

サファイア基板上A1GaN層を用いたGaN系半導体レーザの素子断面図

【図4】

従来のサファイア基板上A1GaN層を用いたGaN系半導体レーザの素子断

面図

【図5】

サファイア基板上GaNの熱収縮とAlGaNの格子定数との関係を表す図

【符号の説明】

- 101 AlGaN基板
- 102 n-GaN層
- 103 n-AlGaNクラッド層
- 104 n-GaN光ガイド層
- 105 活性層
- 106 p-AlGaNキャップ層
- 107 p-GaN光ガイド層
- 108 p-AlGaN/GaN超格子クラッド層
- 109 p-GaN第二コンタクト層
- 110 p-GaN第一コンタクト層
- 111 p電極
- 1 1 2 SiO₂
- 113 n電極
- 201 AlGaN基板
- 202 n-A1GaN層
- 203 n-AlGaNクラッド層
- 204 n-GaN光ガイド層

- 205 活性層
- 206 p-AlGaNキャップ層
- 207 p-GaN光ガイド層
- 208 p-AlGaN/GaN超格子クラッド層
- 209 p-GaN第二コンタクト層
- 210 p-GaN第一コンタクト層
- 211 p電極
- 2 1 2 Si0₂
- 213 n電極
- 301 サファイア基板
- 302 n-GaN層
- 303 n-AlGaNクラッド層
- 3 0 4 n-GaN光ガイド層
- 305 活性層
- 306 p-AlGaNキャップ層
- 307 p-GaN光ガイド層
- 308 p-AlGaN/GaN超格子クラッド層
- 309 p-GaN第二コンタクト層
- 310 p-GaN第一コンタクト層
- 311 p電極
- 3 1 2 Si0₂
- 313 n電極
- 314 AlGaN層
- 401 サファイア基板
- 402 低温バッファー層
- 403 n-AlGaN層
- 404 n-AlGaNクラッド層
- 4 0 5 n-GaN 光ガイド層
- 406 GaInN量子井戸活性層

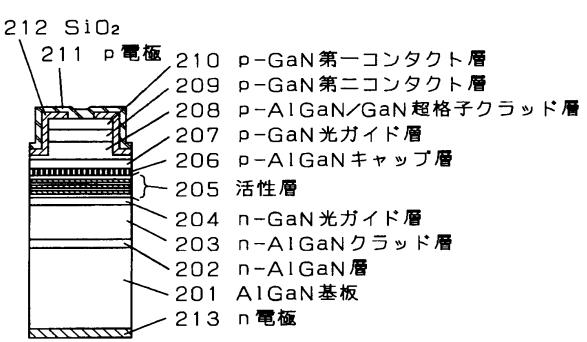
- 407 p-AlGaNブロック層
- 408 p-GaN光ガイド層
- 409 p-AlGaNクラッド層
- 410 p-GaNコンタクト層

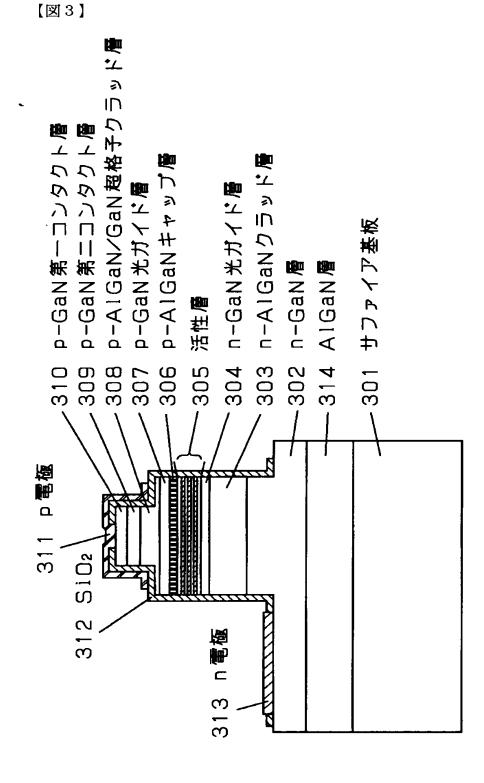
【図1】 医足 ΙŊ -AIGaN/GaN超格子ク b-GaN第一コンダクト層 b-GaN第二コンタクト層 n-A1GaNクラッド層 p-A1GaNキャップ p-GaN 光ガイド層 n-GaN光ガイド層 A1GaN基板 n-GaN 🖷 а Si02 N \subseteq

図面

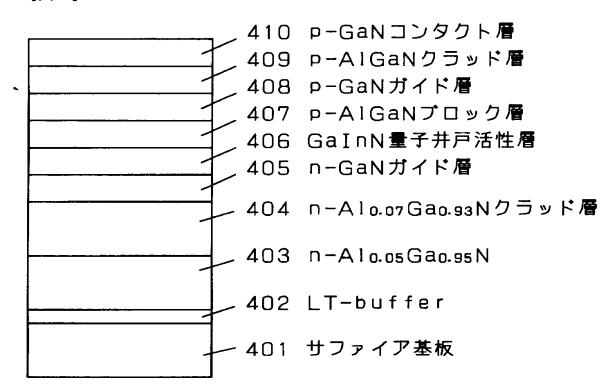
【書類名】

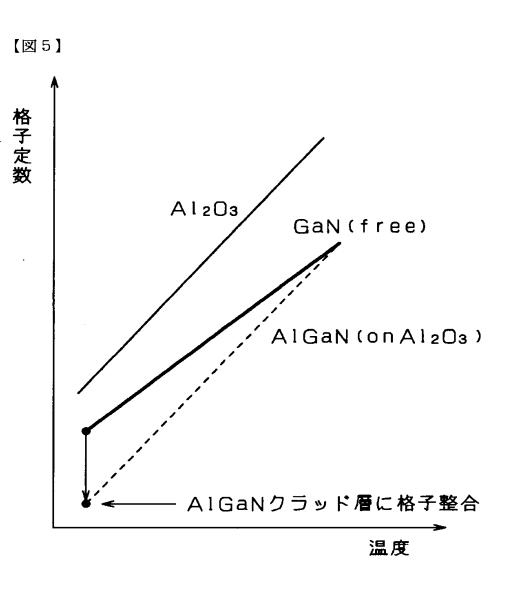
【図2】





【図4】





5

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 GaN系半導体レーザ構造の結晶成長においてクラックの発生を抑 、制する。

【解決手段】 GaN系半導体レーザ構造の結晶成長においてAlGaNクラッド層の格子定数に実質的に格子整合させたAlGaN系基板を用いる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社